

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/10, 18/76, C09J 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/29466
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1998 (09.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/07131		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SI, SK, TR, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)			
(30) Prioritätsdaten: 197 00 014.2 2. Januar 1997 (02.01.97) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOLTE, Gerd [DE/DE]; Wiener-Neustädter Strasse 113, D-40789 Monheim (DE). HENKE, Günter [DE/DE]; Espenstrasse 34, D-41470 Neuss (DE). KRÜDENSCHIEDT, Markus [DE/DE]; Lindberghstrasse 39, D-40764 Langenfeld (DE). OMORUYI, Astrid [DE/DE]; Unterrather Strasse 37, D-40468 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: MONOMER-POOR POLYURETHANE PREPOLYMER			
(54) Bezeichnung: MONOMERENARMES PU-PREPOLYMER			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a monomer-poor polyurethane prepolymer, comprising free NCO groups. Said prepolymer is produced from polyvalent alcohols and diisocyanates having different reactivity and is characterized by the proportion of the NCO groups of the partially less reactive diisocyanate with respect to the NCO groups of the more reactive diisocyanate, the proportion being greater than 6 to 1. However, the inventive prepolymer hardens faster than a known polymer containing primarily more reactive NCO groups. Preferably, TDI is used as partially less reactive diisocyanate and MDI as more reactive diisocyanate. The production of the prepolymers occurs in two stages. The inventive prepolymer is suitable for gluing plastic objects, metals and paper, specially foils, whereby the accelerated migration freedom is quite noticeable.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird ein monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen beschrieben, welches aus mehrwertigen Alkoholen und Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität hergestellt wurde und sich durch das Verhältnis der NCO-Gruppen des partiell reaktionsträgeren Diisocyanates zu den NCO-Gruppen des reaktionsfreudigeren Diisocyanates auszeichnet. Es ist größer als 6 : 1. Dennoch härtet das erfindungsgemäße Prepolymer schneller aus als ein bekanntes Prepolymer mit überwiegend reaktionsfreudigen NCO-Gruppen. Bevorzugt werden als partiell reaktionsträges Diisocyanat TDI und als reaktionsfreudiges Diisocyanat MDI eingesetzt. Die Herstellung des Prepolymeren erfolgt in zwei Stufen. Das erfindungsgemäße Prepolymer eignet sich zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, Metallen und Papieren, insbesondere von Folien. Hierbei fällt insbesondere die beschleunigte Migrat-Freiheit auf.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Monomerenarmes PU-Prepolymer“

Die Erfindung betrifft ein monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen, welches aus mehrfunktionellen Alkoholen und Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität herstellbar ist, sowie dessen Herstellung und Verwendung.

Derartige PU-Prepolymere werden in der EP 0 150 444 beschrieben. Sie werden hergestellt, indem man

- in einem ersten Reaktionsschritt 2,4-Toluylen-diisocyanat in Abwesenheit anderer Diisocyanate mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umgesetzt und nach Abreaktion praktisch aller höher reaktiven NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen
- in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des 2,4 Toluylen-diisocyanates aus Reaktionsssschritt, 1 reaktiveres symmetrisches, dicyclisches Diisocyanat äquimolar oder im Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diisocyanate in Stufe 1 und 2, zusetzt,

wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

Dieses bekannte PU-Prepolymer hat zwar einen niedrigen Gehalt an Monomeren, nämlich nur 1 - 2,5 %, wie die Beispiele zeigen. Aber sie härten in vielen Fällen nicht schnell genug aus.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht demnach darin, ein monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen zur Verfügung zu stellen, welches eine schnell r , aber ausreichend sichere Verarbeitung erlaubt.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht in einem monomerenarmen PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen, welches aus mehrwertigen Alkoholen und aus mindestens zwei Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität herstellbar ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Verhältnis der NCO-Gruppen des partiell reaktionsträgeren Diisocyanats zu den NCO-Gruppen des reaktionsschnelleren Diisocyanats größer als 6 : 1 ist.

Das Verhältnis der Isocyanat-Gruppen ist vorzugsweise größer als 10 : 1 und vor allem größer als 15 : 1.

Es kann eine Vielzahl von mehrmehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. Geeignet sind aliphatische Alkohole mit 2 - 4 Hydroxylgruppen pro Molekül. Es können primäre und sekundäre Alkohole eingesetzt werden: die sekundären sind bevorzugt. So können insbesondere die Umsetzungsprodukte niedermolekularer mehrfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden mit bis zu 4 C-Atomen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, von den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butenoxid. Ferner können die Umsetzungsprodukte trifunktioneller Alkohole wie Glycerin, Trimethylolethan und/oder Trimethylolpropan oder höher funktioneller Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit oder Zuckeralkohole mit den genannten Alkenoxiden eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 100 - 10 000, vorzugsweise 1 000 - 5 000 und insbesondere Polypropylenglykol. So können - je nach gewünschtem Molekulargewicht - Anlagerungsprodukte von nur wenigen Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol oder aber von mehr als hundert Mol Ethylenoxid und oder Propylenoxid an niedermolekulare mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind durch Kondensation von z.B. Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar. In der Polyurethan-Chemie gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran. Unter den genannten Polyetherpolyolen sind die Umsetzungsprodukte von mehrfunktionellen

niedermolekularen Alkoholen mit Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilweise sekundäre Hydroxylgruppen entstehen, besonders geeignet. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 559 759 beschrieben.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 200 bis 10 000 geeignet. Nach einer ersten Ausführungsform können Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit 1 bis 50 mol Caprolacton entstehen. Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind hier Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 12 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren. Als Tricarbonsäuren sind Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus den genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an sekundären OH-Gruppen aufweisen.

Weiterhin können Polyole auf der Basis von Polycarbonaten verwendet werden. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat oder Phosgen, erhalten werden.

Ebenfalls können als Polyolkomponente OH-Gruppen tragende Polyacrylate verwendet werden. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Vinylierung von ethylenisch

ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkohol n, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragend Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Schließlich können die Polyole auch auf Polybutadien, Styrol-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Kautschuk basieren.

Unter "zwei Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität" werden zwei verschiedene Diisocyanate mit unterschiedlicher Reaktivität gegenüber Alkoholen verstanden. Bei der Auswahl dieser verschiedenen Diisocyanate sind folgende Beobachtungen zu berücksichtigen: Bei der Reaktion von Diisocyanaten mit Alkoholen ist die Geschwindigkeit der Umsetzung der ersten Diisocyanatgruppe wesentlich größer als die der zweiten Diisocyanatgruppe. Dies trifft insbesondere auf monocyclische Diisocyanate, aber auch auf andere Diisocyanate mit Gruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung, also allgemein gesprochen, auf unsymmetrische Diisocyanate zu. Es wurde weiter festgestellt, daß dicyclische Diisocyanate oder allgemeiner symmetrische Diisocyanate in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit höher liegen als die zweite Isocyanatgruppe unsymmetrischer bzw. monocyclischer Diisocyanate.

Bei dem ersten Diisocyanat handelt es sich also um ein unsymmetrisches Diisocyanat mit zwei unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen. Konkrete Beispiele sind: 2,4-Toluylen-diisocyanat (TDI), Isophorondiisocyanat, 2,4-Diphenylmethandiisocyanat. Bei dem zweiten Diisocyanat handelt es sich um ein symmetrisches Isocyanat, vorzugsweise um ein dicyclisches Diisocyanat. Wichtig ist, daß die Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen gegenüber Hydroxylgruppen höher liegt als die der endständigen Isocyanatgruppen des einseitig umgesetzten

unsymmetrischen Diisocyanates (Reaktivverdünners). Somit sind in erster Linie Diaryldiisocyanate geeignet, bevorzugt sind z.B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder substituierte 4,4-Diphenylmethandiisocyanate.

Die Konzentration der unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen in dem erfindungsgemäßen Prepolymeren wird durch Kernresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt.

Mit "monomerenarm" ist eine niedrige Konzentration der Ausgangsdiisocyanate zu verstehen. Ihre Konzentration liegt unter zwei, vorzugsweise unter einem, insbesondere unter 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer. Die Konzentration wird durch Gaschromatographie bzw. HPLC bestimmt.

Das erfindungsgemäße PU-Prepolymer wird hergestellt, indem man

- in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (unsymmetrische Diisocyanate) mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen
- in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres Diisocyanat (symmetrisches Diisocyanat) im Unterschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt,

wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

Erfindungsgemäß wird also ein mehrfunktioneller Alkohol mit dem unsymmetrischen Diisocyanat im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 in einer ersten Reaktionsstufe umgesetzt, bis die reaktiveren NCO-Gruppen des Diisocyanats praktisch vollständig mit einem Teil der verfügbaren OH-Gruppen reagiert haben, aber eine Reaktion der weniger reaktiven Gruppen noch nicht oder nicht wesentlich stattgefunden hat. Dieser Reaktionszeitpunkt läßt sich durch analytische Verfolgung des Reaktionsgeschehens bestimmen. Das

Reaktionsgeschehen kann dabei spektroskopisch (IR) oder titrimetrisch verfolgt werden. Die Einsatzmolverhältnisse werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß nach Abreaktion der reaktiveren Isocyanatgruppen noch freie OH-Gruppen vorliegen.

In das so gewonnene niedrigviskose Reaktionsgemisch der ersten Reaktionsstufe wird dann in der zweiten Reaktionsstufe ein symmetrisches Diisocyanat gegeben, welches so ausgewählt ist, daß seine Reaktivität höher ist als die der nun polymergebundenen NCO-Gruppen des unsymmetrischen Diisocyanats.

Vereinfacht kann gesagt werden, daß nach der Lehre der Erfindung in einem niedrig viskosen Reaktionsmedium, das OH-funktionelle und NCO-funktionelle Bestandteile enthält, eine Reaktion zwischen den OH-funktionellen Bestandteilen und einem symmetrischen Diisocyanat zu einem Polyurethan-Prepolymeren durchgeführt wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Produkt der ersten Reaktionsstufe als Reaktivverdünner ausgenutzt, ohne daß es zu einer Reaktion zwischen den OH-Gruppen und den langsam reagierenden polymergebundenen NCO-Gruppen aus dem unsymmetrischen Diisocyanat käme.

Um Umsetzungsprodukte eines unsymmetrischen Diisocyanates, insbesondere von 2,4-Toluylendiisocyanat mit mehrfunktionellen Alkoholen zu erhalten, welche erfindungsgemäß in der zweiten Reaktionsstufe als Lösungsmittel "oder Reaktivverdünner" eingesetzt werden können, ist es wichtig, ein bestimmtes Verhältnis zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen einzuhalten. So entstehen geeignete Produkte, die nach Abreaktion der reaktiveren NCO-Gruppen noch OH-Gruppen enthalten, wenn die Anzahl der OH-Gruppen geteilt durch die Anzahl der Isocyanatgruppen zwischen 4 und 0,55 eingestellt wird, vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den OH- und NCO-funktionellen Reaktionsprodukten der ersten Reaktionsstufe als Reaktiverdünner symmetrische, insbesondere dicyclische Diisocyanate mit den restlichen OH-Gruppen zur Reaktion gebracht. Für die Reaktion der zweiten Stufe beträgt das Molverhältnis OH-Gruppen, ausgedrückt als Quotient der OH-Gruppen geteilt durch Isocyanatgruppen mehr als 1,0, bevorzugt 1,1 bis 12, bezogen auf restliche OH-Gruppen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, die Umsetzung der Diisocyanate mit mehrfunktionellen Alkoholen bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Geeignet sind Temperaturen zwischen 40 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 95 °C. Bei Laboransätzen (ca. 1 kg) hat sich eine Reaktionszeit von ca. 1 Stunde für die erste Reaktionsstufe und von 2-20 Stunden für die zweite Reaktionsstufe als vorteilhaft erwiesen. Die Temperatur betrug dabei ca. 80 °C. In jedem Falle ist das Reaktionsende erreicht, wenn die Anzahl der Isocyanatgruppen nicht weiter absinkt. Dies kann analytisch durch Titration der Isocyanatgruppen festgestellt werden und ist beispielsweise nach 2 Stunden bis 5 Tagen bei Raumtemperatur der Fall.

Das so hergestellte PU-Prepolymer wird zweckmäßigerweise zusammen mit üblichen Härtern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern, zum Verkleben von Kunststoffgegenständen und Metallen verwendet, insbesondere von Folien, wobei die Verklebung vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C stattfindet.

Unter Härter sind niedermolekulare oder oligomere mehrfunktionelle Verbindungen zu verstehen, die bezüglich Art und Anzahl der funktionellen Gruppen so gewählt sind, daß sie mit den Isocyanat-Gruppen des Prepolymers reagieren und dieses vernetzen. Vorzugsweise enthalten die Härter Amino-, Carbonsäure- und Epoxid-Gruppen.

Es können auch Haftvermittler eingesetzt werden insbesondere zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit und der Füllgutbeständigkeit bei Metallen. Konkret seien Titanate und Si-Verbindungen genannt, insbesondere Siloxane.

Das erfindungsgemäße PU-Prepolymer zeichnet sich durch folgende positiven bzw. vorteilhaften Eigenschaften aus:

- Zur Aushärtung unter Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit werden nur 7 anstelle von 14 Tagen benötigt. Dieses Ergebnis ist überraschend, da das erfindungsgemäße PU-Prepolymer vielmehr an weniger reaktiven NCO-Gruppen hat als das bekannte gemäß der EP 150 444.
- Die Anfangshaftung ist mit 1,6 N/15 mm deutlich höher als bei dem bekannten PU-Prepolymeren mit weniger als 0,3 bis 0,6 N/15 mm. Die Anfangshaftung wurde unter folgenden Bedingungen gemessen: Ein 15 mm breiter Verbundstreifen wird im T-peel-Test unter 2 x 90 °C Abzugswinkel mit 100 mm/min Abzugsgeschwindigkeit direkt nach der Verklebung gemessen.
- Der Monomergehalt an nicht umgesetzten Diisocyanaten kann deutlich unter 1 Gew.-% liegen.
- Auch der Anteil an nicht flüchtigen Diisocyanaten ist niedriger, was an der beschleunigten Migratfreiheit zu erkennen ist. Bei dem erfindungsgemäßen System kann sie nach 4 Tagen festgestellt werden, bei dem bekannten System nach 10 bis 14 Tagen. Die Migratfreiheit wird folgendermaßen festgestellt (siehe Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 87 (1991), Seiten 280 und 281): Ein verschweißter Flachbeutel wird mit 3 %iger Essigsäure gefüllt bei 70°C gelagert. Der Beutelinhalt wird nach 2 h Lagerzeit diazotiert, einer Azokupplung unterzogen und an einer C₁₈-Säule aufkonzentriert. Anschließend wird photometrisch die Konzentration bestimmt. Die Migration von nicht flüchtigen Diisocyanaten und anderen Verbindungen kann zu Störungen führen, z.B. beim Versiegeln verklebter Folienverbunde, insbesondere bei CPA/EVA-Laminaten.
- Die Viskositätszunahme bei 70 °C ist in Abhängigkeit von der Zeit bei den erfindungsgemäßen PU-Prepolymern wesentlich flacher als bei dem

bekannten PU-Prepolymeren. Diese flachere Topfzeitkurve erleichtert die Verarbeitung, indem eine längere Verarbeitungszeit gegeben ist.

Die erfindungsgemäßen Prepolymeren eignen sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln zum Verkleben von Kunststoffen, Metallen und Papieren, insbesondere zum Kaschieren von Textilien, Aluminium und Kunststoff-Folien sowie Metall- bzw. Oxid-bedampften Folien und Papieren. Hierbei können übliche Härter, etwa multifunktionelle höhermolekulare Alkohole zugesetzt werden (2-Komponenten-Systeme) oder aber Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt mit den erfindungsgemäßen Produkten direkt verklebt werden. Mit den erfindungsgemäßen Produkten hergestellte Folienverbunde zeigen hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln. Dies ist möglicherweise auf den stark verminderten Anteil migrationsfähiger niedermolekularer Produkte in den Prepolymeren zurückzuführen.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Prepolymeren auch als Extrusions-, Druck- und Metallisierungs-Primer sowie zur Heißsiegelung verwendet werden.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

Vergleichsbeispiel 1

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Trockenrohr, wurden 411,7 g eines Polypropylenglykols (OHZ 109 mg KOH/g) mit 104,4 g 2,4-Toluyldiisocyanat vermischt und unter Rühren aufgeheizt. Vom Erreichen einer Massetemperatur von 90 °C ab war nach einer halben Stunde ein NCO-Titrationswert von 4,56 % erreicht, womit der theoretische Wert von 4,88 % unwesentlich unterschritten war. Nach Zugabe von 25 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde bei 90 °C zwei Stunden lang weitergerührt, wonach ein NCO-Gehalt von 4,61 % (theor. 4,65 %) erreicht war.

% monomeres TDI: 0,03 % NCO = 4,7 (theor. 4,77)

% monomeres MDI : 2,5 OH/NCO (1) = 1 : 1

Viskosität: 1980 mPas/60 °C OH/NCO (2) = 1 : 1,6, bezogen auf Rest OH aus Stufe 1.

Erfindungsgemäßes Beispiel 1)

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Trockenrohr, wurden 575,3 g eines Polypropylenglykols (OHZ 109 mg KOH/g) und 156,9 g eines Polypropylenglykols (OHZ 267 mg KOH/g) mit 238,5 g 2,4-Toluyldiisocyanat vermischt und unter Rühren aufgeheizt. Vom Erreichen einer Massetemperatur von 90 °C ab war nach einer halben Stunde ein NCO-Titrationswert von 4,5 % unwesentlich unterschritten. Nach Zugabe von 28 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde bei 90 °C zwei Stunden lang weitergerührt, wonach ein NCO-Gehalt von 4,57 % (theor. 4,59 %) erreicht war.

% monomeres TDI: 0,03 % NCO = 4,57 (theor. 4,59)

% monomeres MDI : 0,2 OH/NCO (1) = 0,68: 1

Viskosität: 1000 mPas/70 °C OH/NCO (2) = 10 : 1, bezogen auf Rest OH aus Stufe 1.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2

<u>Einwaage</u>	524,0 g Polyester	(OHZ: 137)
	106,0 g PPG	(OHZ: 113)
	106,0 g PPG	(OHZ: 267)
	244,0 g TDI	(NCO: 48,0 %)
	21,0 g MDI	(NCO: 33,5 %)

Ausführung:Apparatur

Drehhalskolben-Rührapparat mit Kontaktthermometer, Rührer mit Rührmotor, Trockenrohr und Heizpilz.

Durchführung:

Der Polyester und die beiden PPG wurden vorgelegt und homogen gemischt. Dann gab man das TDI hinzu und heizte auf 50 °C hoch. Die Temperatur stieg durch die exotherme Reaktion. Die Temperatur wurde nun bei 90 °C gehalten durch Kühlen.

Endpunkt der Reaktion bei NCO = 5,4 %

Nun gab man das MDI hinzu und heizte auf 95 °C hoch. Bei dieser Temperatur ließ man 1 Stunde rühren.

NCO nach 1 Std.: 4,3 % (Soll: 4,3 %)

Der heiße Ansatz wurde abgefüllt.

MDI: 0,4 % (Soll: < 1,0 %)

TDI: 0,03 % (Soll: < 0,1 %)

NCO: 4,3

Viskosität: \approx 5 700 mPas [Brookfield DVII
(Thermos II)/Sp.27/20 U/min/70 °C]

Verbundhaftung:

Benötigt wird eine Universal-Zugprüfmaschine mit Synchron-Schreiber für die Meßdiagramme. Der Kraftbereich sollte zwischen 10 und 50 N liegen und nach dem zu erwartenden Haftniveau eingestellt werden.

Mit einem Streifenschneider werden 15 mm breite Streifen hergestellt. Vor dem Einspannen der Streifen werden sie etwas getrennt.

Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min, der Abzugswinkel 90 ° und die Abzugslänge 5 bis 10 cm je nach Schwankungsbereich.

Als Ergebnis wird die Verbundhaftung in N/15 mm angegeben und das Trennbild visuell beurteilt (adhäsiver oder kohäsiver Bruch; Verbleib des Klebstoffes).

Patentansprüche

1. Monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen, herstellbar aus mehrwertigen Alkoholen und mindestens zwei Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis NCO-Gruppen des partiell reaktionsträgeren Diisocyanates zu den NCO-Gruppen des reaktionsfreudigeren Diisocyanates größer als 6 : 1 ist.
2. PU-Prepolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der NCO-Gruppen des reaktionsträgeren Diisocyanates zu den NCO-Gruppen des reaktionsfreudigeren Diisocyanates größer als 10 : 1, insbesondere größer als 15 : 1 ist.
3. PU-Prepolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen eingesetzt wurden.
4. PU-Prepolymer nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole Diole mit 2 bis 5 C-Atomen, Triole mit 3 bis 6 C-Atomen, Tetraole mit 4 bis 8 C-Atomen, OH-funktionelle Ester und/oder OH-funktionelle Polyether mit Molekulargewichten von bis zu 10 000, insbesondere von 1 000 bis 5 000 eingesetzt wurden.
5. PU-Prepolymer nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktionsfreudiges Diisocyanat ein symmetrisches aromatisches Diisocyanat eingesetzt wurde, insbesondere MDI.
6. PU-Prepolymer nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktionsträgeres Diisocyanat ein unsymmetrisches Isocyanat eingesetzt wurde, insbesondere TDI.

7. Verfahren zur Herstellung d s PU-Prepolymeren nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch g gekennzeichnet, daß man
 - in einem ersten Reaktionsschritt das Diisocyanat mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (unsymmetrisches Diisocyanat) mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umgesetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen
 - in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 ein reaktiveres Diisocyanat (symmetrisches Diisocyanat) im Unterschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt,wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Reaktionsschritte bei Temperaturen zwischen 40 und 120, vorzugsweise zwischen 80 und 95 °C durchgeführt werden.
9. Verwendung des PU-Prepolymeren nach mindestens einem d r vorangegangenen Ansprüche zusammen mit üblichen Härtern und/od r Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern und Additiven, zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, Metallen und Papieren, insbesondere von Folien.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verklebung bei Temperaturen zwischen RT und 120 °C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

T/EP 97/07131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08G18/10 C08G18/76 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 623 709 A (BAURIEDEL HANS) 18 November 1986 cited in the application see column 1, line 45 - column 5, line 60 see claims 1-16 see example 1	1,3-6,9, 10
A	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12 September 1984 see page 2, line 17 - page 10, line 6 see example 1	1,3-6,9, 10
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28 November 1979 see page 2, line 18 - page 7, line 13 see example 1	1,3-6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1998

Date of mailing of the international search report

07/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 97/07131

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 544 763 A (NARAYAN THIRUMURTI) 1 October 1985 see column 1, line 12 - column 2, line 52 see examples 1,2</p> <p>-----</p>	1,3-6

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No

/EP 97/07131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4623709 A	18-11-86	DE 3401129 A	18-07-85
		CA 1255035 A	30-05-89
		DK 11885 A	15-07-85
		EP 0150444 A	07-08-85
		JP 1921593 C	07-04-95
		JP 6045667 B	15-06-94
		JP 60161416 A	23-08-85
EP 0118065 A	12-09-84	DE 3306559 A	30-08-84
		JP 59164319 A	17-09-84
		US 4487910 A	11-12-84
EP 0005473 A	28-11-79	DE 2821001 A	15-11-79
		JP 54149785 A	24-11-79
US 4544763 A	01-10-85	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07131

A. KLASSIFIZIERUNG DES MELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/10 C08G18/76 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 623 709 A (BAURIEDEL HANS) 18. November 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 5, Zeile 60 siehe Ansprüche 1-16 siehe Beispiel 1	1, 3-6, 9, 10
A	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12. September 1984 siehe Seite 2, Zeile 17 - Seite 10, Zeile 6 siehe Beispiel 1	1, 3-6, 9, 10
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28. November 1979 siehe Seite 2, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 13 siehe Beispiel 1	1, 3-6
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICHE GESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 544 763 A (NARAYAN THIRUMURTI) 1. Oktober 1985 siehe Spalte 1, Zeile 12 - Spalte 2, Zeile 52 siehe Beispiele 1,2 -----	1,3-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4623709 A	18-11-86	DE 3401129 A	18-07-85
		CA 1255035 A	30-05-89
		DK 11885 A	15-07-85
		EP 0150444 A	07-08-85
		JP 1921593 C	07-04-95
		JP 6045667 B	15-06-94
		JP 60161416 A	23-08-85
EP 0118065 A	12-09-84	DE 3306559 A	30-08-84
		JP 59164319 A	17-09-84
		US 4487910 A	11-12-84
EP 0005473 A	28-11-79	DE 2821001 A	15-11-79
		JP 54149785 A	24-11-79
US 4544763 A	01-10-85	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

A Low-monomer PU Prepolymer

This invention relates to a low-monomer PU prepolymer containing free NCO groups obtainable from polyhydric alcohols and diisocyanates differing in their reactivity, to its production and to its use.

PU prepolymers of the type in question are described in EP 0 150

5 444. They are produced by a process in which

- in a first reaction step, toluene-2,4-diisocyanate is reacted with polyhydric alcohols in an OH:NCO ratio of 4 to 0.55:1 in the absence of other diisocyanates and, after virtually all the NCO groups of relatively high reactivity have reacted off with some of the OH groups present,
- 10 - a symmetrical dicyclic diisocyanate, which is more reactive than the sluggishly reacting NCO groups of the toluene-2,4-diisocyanate from reaction step 1, is added in a second reaction step in an equimolar quantity or in excess, based on free OH groups, or in a quantity of 5 to 80% by weight, based on the total quantity of diisocyanates in steps 1
- 15 and 2,

optionally at elevated temperature and/or in the presence of typical catalysts. Although this known PU prepolymer has a low monomer content, i.e. only 1 to 2.5% according to the Examples, it does not cure sufficiently quickly in many cases.

20 Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a low-monomer PU prepolymer containing free NCO groups which would allow quicker but sufficiently safe processing.

The solution provided by the invention is defined in the claims and consists in a low-monomer PU prepolymer containing free NCO groups
25 which is obtainable from polyhydric alcohols and at least two diisocyanates differing in their reactivity and which is characterized in that the ratio of the NCO groups of the partly slower-reacting diisocyanate to the NCO groups

of the faster-reacting diisocyanate is greater than 6:1.

The ratio between the isocyanate groups is preferably greater than 10:1 and, above all, greater than 15:1.

Various polyhydric alcohols may be used. Aliphatic alcohols
5 containing 2 to 4 hydroxyl groups per molecule are suitable. Primary and
secondary alcohols may be used, secondary alcohols being preferred. In
particular, the reaction products of low molecular weight polyhydric alcohols
with alkylene oxides containing up to 4 carbon atoms may be used. For
example, the reaction products of ethylene glycol, propylene glycol, the
10 isomeric butanediols or hexanediols with ethylene oxide, propylene oxide
and/or butylene oxide are suitable. In addition, the reaction products of
trihydric alcohols, such as glycerol, trimethylol ethane and/or trimethylol
propane, or higher alcohols, for example pentaerythritol or sugar alcohols,
with the alkylene oxides mentioned may be used.

15 Polyether polyols with a molecular weight of 100 to 10,000 and
preferably 1,000 to 5,000, more especially polypropylene glycol, are
particularly suitable. Thus, addition products of only a few moles of
ethylene oxide and/or propylene oxide per mole or addition products of
more than 100 moles of ethylene oxide and/or propylene oxide with low
20 molecular weight polyhydric alcohols may be used according to the
required molecular weight. Other polyether polyols may be obtained by
condensation of, for example, glycerol or pentaerythritol with elimination of
water. In addition, polyols widely used in polyurethane chemistry are
obtained by polymerization of tetrahydrofuran. Among the polyether
25 polyols mentioned, the reaction products of polyhydric low molecular weight
alcohols with propylene oxide under conditions where at least partly
secondary hydroxyl groups are formed are particularly suitable. Other
suitable polyether polyols are described, for example, in DE-OS 2 559 759.

Polyester polyols having a molecular weight of 200 to 10,000 are
30 also suitable for the process according to the invention. A first embodiment

is characterized by the use of polyester polyols formed by reaction of low molecular weight alcohols, more particularly ethylene glycol, propylene glycol, glycerol or trimethylol propane, with 1 to 50 moles of caprolactone. Other suitable polyester polyols can be obtained by polycondensation.

5 Thus, dihydric and/or trihydric alcohols may be condensed with less than the equivalent quantity of dicarboxylic acids and/or tricarboxylic acids or reactive derivatives thereof to form polyester polyols. Suitable dicarboxylic acids for this condensation reaction are succinic acid and higher homologs thereof containing up to 12 carbon atoms, unsaturated dicarboxylic acids,
10 such as maleic acid or fumaric acid, and aromatic dicarboxylic acids, more particularly the isomeric phthalic acids. Suitable tricarboxylic acids include citric acid and trimellitic acid. Polyester polyols of the above-mentioned dicarboxylic acids and glycerol, which have a residual content of secondary OH groups, are particularly suitable for the purposes of the invention.

15 Polyols based on polycarbonates may also be used. Polycarbonates may be obtained, for example, by the reaction of diols, such as propylene glycol, butane-1,4-diol or hexane-1,6-diol, diethylene glycol, triethylene glycol to tetraethylene glycol, or mixtures of two or more of these diols with diaryl carbonates, for example diphenyl carbonate or
20 phosgene.

Other suitable polyol components are OH-containing polyacrylates. These polyacrylates can be obtained, for example, by polymerization of ethylenically unsaturated monomers containing an OH group. Monomers such as these may be obtained, for example, by the esterification of
25 ethylenically unsaturated carboxylic acids and dihydric alcohols, the alcohol generally being present in a slight excess. Ethylenically unsaturated carboxylic acids suitable for the esterification are, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid or maleic acid. Corresponding OH-containing esters are, for example, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl
30 methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-

hydroxypropyl acrylat or 3-hydroxypropyl methacrylate or mixtures of two or more thereof.

Finally, the polyols may also be based on polybutadiene, styrene/butadiene rubber or nitrile rubber.

5 In the context of the invention, the expression "two diisocyanates differing in their reactivity" applies to two different diisocyanates differing in their reactivity to alcohols. In selecting these different diisocyanates, the following observations should be taken into account: in the reaction of diisocyanates with alcohols, the reaction rate of the first diisocyanate group
10 is considerably higher than that of the second diisocyanate group. This applies in particular to monocyclic diisocyanates and also to other diisocyanates containing groups in different chemical environments, i.e. generally speaking to non-symmetrical diisocyanates. It has also been found that dicyclic diisocyanates or, more generally, symmetrical diisocyanates have a
15 higher reaction rate than the second isocyanate group of non-symmetrical or monocyclic diisocyanates.

Accordingly, the first diisocyanate is a non-symmetrical diisocyanate containing two NCO groups differing their reactivity. Specific examples are toluene-2,4-diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate and 2,4-diphenyl
20 methane diisocyanate. The second diisocyanate is a symmetrical isocyanate, preferably a dicyclic diisocyanate. It is important that the reactivity of its isocyanate groups to hydroxyl groups is higher than that of the terminal isocyanate groups of the non-symmetrical diisocyanate reacted on one side (reactive diluent). Accordingly, diaryl diisocyanates
25 are especially suitable, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) and/or substituted 4,4-diphenyl methane diisocyanates, for example, being preferred.

The concentration of the NCO groups differing in their reactivity in the prepolymer according to the invention is determined by nuclear
30 resonance spectroscopy (NMR).

By "low-monomer" is meant a low concentration of the starting diisocyanates. Their concentration is below 2, preferably below 1 and, more preferably, below 0.5% by weight, based on the prepolymer. The concentration is determined by gas chromatography or HPLC.

5 The PU prepolymer according to the invention is produced by a process in which

- in a first reaction step, the diisocyanates containing NCO groups differing in their reactivity (non-symmetrical diisocyanates) are reacted with polyhydric alcohols in an OH:NCO ratio of 4 to 0.55:1 and, after
10 virtually all the fast NCO groups have reacted off with some of the OH groups present,
- a diisocyanate (symmetrical diisocyanate) more reactive than the slowly reacting NCO groups of the isocyanate from reaction step 1 is added in a second reaction step in less than the equivalent quantity, based on
15 free OH groups,

optionally at elevated temperatures and/or in the presence of typical catalysts.

According to the invention, therefore, a polyhydric alcohol is reacted with the non-symmetrical diisocyanate in an OH:NCO ratio of 4 to 0.55:1 in
20 a first reaction step until the more reactive NCO groups of the diisocyanate have reacted almost completely with some of the OH groups available, but the slowly reacting groups have not yet reacted to any significant extent, if at all. This point of the reaction can be determined by analytically following the course of the reaction. The course of the reaction may be followed by
25 spectroscopy (IR) or by titrimetry. In the process according to the invention, the molar ratios used are selected so that free OH groups are still present after the more reactive isocyanate groups have reacted off.

In the second reaction step, a symmetrical diisocyanate is introduced into the low-viscosity reaction mixture obtained in the first
30 reaction step, this symmetrical diisocyanate being selected for its higher

reactivity by comparison with the now polymer-bound NCO groups of the non-symmetrical diisocyanate.

In simple terms, it may be said that, according to the invention, in a low-viscosity reaction medium containing OH-functional and NCO-functional constituents, a reaction is carried out between the OH-functional
5 constituents and a symmetrical diisocyanate to form a polyurethane prepolymer.

In the process according to the invention, the product of the first reaction step is used as a reactive diluent without any reaction taking place
10 between the OH groups and the slowly reacting polymer-bound NCO groups of the non-symmetrical diisocyanate.

To obtain reaction products of a non-symmetrical diisocyanate, more particularly toluene-2,4-diisocyanate, with polyhydric alcohols which, according to the invention, may be used as solvent or "reactive diluent" in
15 the second reaction step, it is important to maintain a certain ratio between hydroxyl groups and isocyanate groups. Thus, suitable products which still contain OH groups after the more reactive NCO groups have reacted off are formed when the number of OH groups divided by the number of isocyanate groups is between 4 and 0.55 and preferably between 1 and
20 0.6.

To carry out the second stage of the process according to the invention, symmetrical, more particularly dicyclic, diisocyanates are reacted with the remaining OH groups in the OH- and NCO-functional reaction products of the first stage as reactive diluents. For the second-stage
25 reaction, the molar ratio of OH groups, expressed as the quotient of the OH groups divided by isocyanate groups, is more than 1.0 and preferably 1.1 to 12, based on remaining OH groups.

To carry out the process according to the invention, the diisocyanates are preferably reacted with polyhydric alcohols at elevated
30 temperature. Temperatures of 40 to 120°C are suitable, temperatures of

80 to 95°C being preferred. For laboratory batches (ca. 1 kg), a reaction time of about 1 hour for the first stage and 2 to 20 hours for the second stage has proved to be of advantage. The temperature in both stages is of the order of 80°C. At all events, the end of the reaction is reached when
5 there is no further reduction in the number of isocyanate groups. This may be determined analytically by titrating the isocyanate groups and is the case, for example, after 2 hours to 5 days at room temperature.

The PU prepolymer thus produced is used - preferably together with typical hardeners and/or moisture, if desired in the presence of organic
10 solvents and typical accelerators - for bonding plastic articles and metals, particularly films, preferably at temperatures of 20 to 120°C.

Hardeners in the context of the invention are understood to be low molecular weight or oligomeric polyfunctional compounds which are selected in regard to the type and number of functional groups so that they
15 react with the isocyanate groups of the prepolymer and crosslink them. The hardeners preferably contain amino, carboxylic acid and epoxide groups.

Coupling agents may also be used, in particular to improve resistance to chemicals and resistance to fillings or contents in the case of
20 metals. Specific examples of coupling agents are titanates and Si compounds, more particularly siloxanes.

The PU prepolymer according to the invention is distinguished by the following positive or advantageous properties:

- Only 7 days as opposed to 14 days are required for curing at room
25 temperature and normal atmospheric humidity. This result is surprising because the PU prepolymer according to the invention actually contains fewer reactive NCO groups than the known PU prepolymer according to EP 150 444.
- Early adhesive strength - at 1.6 N/15 mm - is distinctly higher than in the
30 case of the known PU prepolymer where it is less than 0.3 to 0.6 N/15

mm. Early strength was measured under the following conditions: A 15 mm wide laminate strip is subjected to a T-peel test immediately after bonding (peeling angle $2 \times 90^\circ$, peeling rate 100 nm/minute).

- The monomer content of unreacted diisocyanates is well below 1% by weight.
- the non-volatile diisocyanate content is also lower, as reflected in the accelerated absence of migration. In the system according to the invention, it is reached after only 4 days whereas, in the known system, it takes 10 to 14 days to achieve. Absence of migration is determined as follows (see **Deutsche Lebensmittel-Rundschau 87 (1991), pages 280 and 281**). A welded flat bag is filled with 3% acetic acid and stored at 70°C. The contents of the bag are diazotized after storage for 2 h, subjected to azo coupling and concentrated in a C₁₈ column. The concentration is then photometrically determined. The migration of non-volatile diisocyanates and other compounds can lead to problems, for example in the sealing of bonded film laminates, particularly CPA/EVA laminates.
- The increase in viscosity at 70°C as a function of time is much flatter in the case of the PU prepolymers according to the invention than in the case of the known PU prepolymer. This flatter pot-life curve makes processing easier by ensuring a longer processing time.

The prepolymers according to the invention are suitable as such or in the form of solutions in organic solvents for bonding plastics, metals and paper, but especially for laminating textiles, aluminium and plastic films and metal- or oxide-coated films and papers. Conventional hardeners, for example polyhydric alcohols of relatively high molecular weight may be added (two-component systems) or surfaces of defined moisture content may be directly bonded using the products according to the invention. Film laminates produced with the products according to the invention are characterized by high processing safety during heat sealing. This may

possibly be attributable to the greatly reduced content of migratable low molecular weight products in the prepolymers. In addition, the prepolymers according to the invention may also be used as extrusion, printing and metallizing primers and for heat sealing.

5 The invention is illustrated by the following Examples.

Comparison Example

10 In a three-necked flask equipped with a stirrer, thermometer and drying tube, 411.7 g of a polypropylene glycol (OH value 109 mg KOH/g) were mixed with 104.4 g of toluene-2,4-diisocyanate and the resulting mixture was heated with stirring. Half an hour after reaching a melt temperature of 90°C, an NCO value of 4.56% was measured by titration. This was only just below the theoretical value of 4.88%. After addition of 25 g of 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, the reaction mixture was
15 stirred for 2 hours at 90°C, after which an NCO content of 4.61% was measured (theoretical 4.65%).

% monomeric TDI: 0.03 % NCO = 4.7 (theoretical 4.77)

% monomeric MDI: 2.5 OH:NCO (1) = 1:1

20 viscosity: 1980 mPas/60°C OH:NCO (2) = 1:1.6, based on remaining OH from stage 1.

Example 1 (invention):

25 In a three-necked flask equipped with a stirrer, thermometer and drying tube, 575.3 g of a polypropylene glycol (OH value 109 mg KOH/g) and 156.9 g of a polypropylene glycol (OH value 267 mg KOH/g) were mixed with 238.5 g of toluene-2,4-diisocyanate and the resulting mixture was heated with stirring. Half an hour after reaching a melt temperature of 90°C, the NCO content as measured by titration was only just below 4.5%.
30 After addition of 28 g of 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, the reaction

mixture was stirred for 2 hours at 90°C, after which an NCO content of 4.57% was measured (theoretical 4.59%).

% monomeric TDI: 0.03 % NCO = 4.57 (theoretical 4.59)
5 % monomeric MDI: 0.2 OH:NCO (1) = 0.68:1
viscosity: 1000 mPas/70°C OH:NCO (2) = 10:1, based on remaining OH
from stage 1.

Example 2 (invention):

10 Quantities weighed in 524.0 g polyester (OH value 137)
 106.0 g PPG (OH value 113)
 106.0 g PPG (OH value 267)
 244.0 g TDI (NCO: 48.0%)
 21.0 g MDI (NCO: 33.5%)

15

Method:

Apparatus

Three-necked flask equipped with a contact thermometer, stirrer (+ motor), drying tube and heating mushroom.

20

Procedure:

The polyester and two PPG's were introduced into the flask and homogeneously mixed. The TDI was then added, followed by heating to 50°C. The temperature rose under the effect of the exothermic reaction. The temperature was then kept at 90°C by cooling.

25

End point of the reaction at NCO = 5.4%.

The MDI was then added, followed by heating to 95°C. The reaction mixture was stirred at that temperature for 1 hour.

30

NCO after 1 hour: 4.3% (theoretical 4.3%)

*100-
don't open NCO/04
comp 15, 12, 13, 14, 15
17, 18, 19*

*pass
sensitive?*

The hot mixture was packed in containers.

MDI: 0.4% (theoretical <1.0%)

TDI: 0.03% (theoretical <0.1%)

NCO: 4.3

- 5 Viscosity: \square 5,700 mPas [Brookfield DVII (Thermosell)/
Sp.27/20 r.p.m./70°C].

Laminate adhesion

- 10 A universal tensile testing machine with a synchronous recorder is
required for the measuring diagrams. The force range should be between
10 and 50 N and should be adjusted according to the expected adhesion
level.

- 15 15 mm wide strips are prepared using a strip cutter. Before the
strips are clamped, they are slightly separated. The peeling rate is 100
mm/minute, the peeling angle 90° and the peel length 5 to 10 cm according
to the range of variation. The result is expressed as laminate adhesion in
N/15 mm and the separation pattern is visually evaluated (adhesive or
cohesive failure; fate of the adhesive).



CLAIMS

1. A low-monomer PU prepolymer containing free NCO groups obtainable from polyhydric alcohols and at least two diisocyanates differing in their reactivity, characterized in that the ratio of NCO groups of the partly
5 slower-reacting diisocyanate to the NCO groups of the faster-reacting diisocyanate is greater than 6:1.
2. A PU prepolymer as claimed in claim 1, characterized in that the ratio of the NCO groups of the slower-reacting diisocyanate to the NCO groups of the faster-reacting diisocyanate is greater than 10:1 and, more
10 particularly, greater than 15:1.
3. A PU prepolymer as claimed in claim 1 or 2, characterized in that primary or secondary aliphatic alcohols containing 2 to 6 and preferably 2 to 4 hydroxyl groups are used as the polyhydric alcohols.
4. A PU prepolymer as claimed in at least one of the preceding claims,
15 characterized in that the polyhydric alcohols used are selected from diols containing 2 to 5 carbon atoms, triols containing 3 to 6 carbon atoms, tetraols containing 4 to 8 carbon atoms, OH-functional esters and/or OH-functional polyethers with molecular weights of up to 10,000 and, more particularly, in the range from 1,000 to 5,000.
- 20 5. A PU prepolymer as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that a symmetrical aromatic diisocyanate, more particularly MDI, is used as the faster-reacting diisocyanate.
6. A PU prepolymer as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that a non-symmetrical isocyanate, more particularly TDI,
25 is used as the slower-reacting diisocyanate.
7. A process for the production of the PU prepolymer claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that
 - in a first reaction step, the diisocyanates containing NCO groups differing in their reactivity (non-symmetrical diisocyanates) are
30 reacted with polyhydric alcohols in an OH:NCO ratio of 4 to 0.55:1

and, after virtually all the fast NCO groups have reacted off with some of the OH groups present,

- a diisocyanate (symmetrical diisocyanate) more reactive than the sluggish NCO groups of the isocyanate from reaction step 1 is added in a second reaction step in less than the equivalent quantity, based on free OH groups, optionally at elevated temperatures and/or in the presence of typical catalysts.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the two reaction steps are carried out at temperatures of 40 to 120°C and preferably at temperatures of 80 to 95°C.

9. The use of the PU prepolymer claimed in at least one of the preceding claims together with conventional hardeners and/or moisture, optionally in the presence of organic solvents and typical accelerators and additives, for bonding plastic articles, metals and paper, more particularly films.

10. The use claimed in claim 9, characterized in that bonding is carried out at temperatures between room temperature and 120°C.

